

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-168165

(43)Date of publication of application : 23.06.1998

(51)Int.Cl.

C08G 59/68  
B29C 67/00  
C08G 65/18  
G03F 7/038

(21)Application number : 08-352893

(71)Applicant : JSR CORP  
NIPPON TOKUSHU COATING KK

(22)Date of filing : 13.12.1996

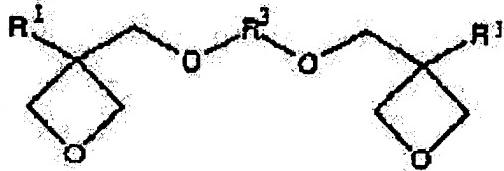
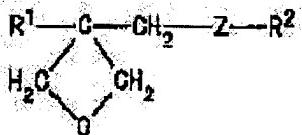
(72)Inventor : YAMAMURA TETSUYA  
WATANABE TAKESHI  
TAKEUCHI AKIRA  
UKAJI TAKASHI

## (54) PHOTOCURABLE RESIN COMPOSITION FOR OPTICAL THREE-DIMENSIONAL SHAPING

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain the subject composition capable of shaping in a short time, having small curing shrinkage and capable of developing high toughness and dimensional accuracy by curing, by including a compound having oxetane ring, an epoxy-containing compound and a cationic photopolymerization initiator.

**SOLUTION:** This photocurable resin composition comprises (A) a compound having an oxetane ring, e.g. a compound of formula I [Z is O or S; R1 is H, F, a 1-6C (perfluoro)alkyl, a 6-8C aryl, etc.; R2 is H, a 1-6C alkyl, a 2-6C alkenyl, a 6-8C aryl, etc.; R2 is H, a 1-6C alkyl, a 2-6C alkenyl, a 6-8C aryl, etc.] or a compound of formula II [R3 is a 1-20C (branched)alkylene, a 1-20C (branched) poly(alkyleneoxy), etc.], (B) an epoxy-containing compound (e.g. having 1,000 to 20,000 number-average molecular weight in gel permeation chromatography) and (C) a cationic photopolymerization initiator, e.g. in a weight ratio of 30-97wt.%, 3-50wt.% and 0.1-10wt.%, respectively.



II

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 02.10.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3765896

[Date of registration] 03.02.2006

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-168165

(43)公開日 平成10年(1998)6月23日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
C 08 G 59/68  
B 29 C 67/00  
C 08 G 65/18  
G 03 F 7/038

識別記号  
5 0 3

F I  
C 08 G 59/68  
B 29 C 67/00  
C 08 G 65/18  
G 03 F 7/038

5 0 3

審査請求 未請求 請求項の数1 FD (全 19 頁)

(21)出願番号 特願平8-352893

(22)出願日 平成8年(1996)12月13日

(71)出願人 000004178  
ジェイエスアール株式会社  
東京都中央区築地2丁目11番24号  
(71)出願人 592109732  
日本特殊コーティング株式会社  
東京都中央区築地2丁目11番24号  
(72)発明者 山村 哲也  
東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内  
(72)発明者 渡辺 稔  
東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内  
(74)代理人 弁理士 岩見谷 周志

最終頁に続く

(54)【発明の名称】光学的立体造形用光硬化性樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】光照射によって速やかに硬化し、そのため造形が短時間で終了し、得られる硬化物が高い韌性を有し、かつ、硬化収縮が小さい高いため寸法精度の高い立体形状を得ることができる、光学的立体造形に適した光硬化性樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】(A)オキセタン環を有する化合物、(B)エポキシ基含有化合物、および(C)カチオン性光重合開始剤を含有する光学的立体造形用光硬化性樹脂組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】(A) オキセタン環を有する化合物、  
(B) エポキシ基含有化合物、および(C) カチオン性光重合開始剤を含有する光学的立体造形用光硬化性樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光学的立体造形用光硬化性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、光硬化性の液状物質に選択的に光照射して硬化樹脂層を形成する工程を繰り返すことにより、当該硬化樹脂層が一体的に積層されてなる立体形状物を形成する光学的立体造形法が提案されている(特開昭60-247515号公報、米国特許明細書第4,575,330号(特開昭62-35966号公報)、特開昭62-101408号公報、特開平5-24119号公報参照)。

【0003】この光学的立体造形法の代表的な例を説明すると、容器内に収容された光硬化性の液状物質(光硬化性樹脂組成物)の液面に、紫外線レーザなどの光を選択的に照射することにより、所定のパターンを有する硬化樹脂層を形成する。次いで、この硬化樹脂層の上に、一層分の光硬化性樹脂組成物を供給し、その液面に選択的に光を照射することにより、先行して形成された硬化樹脂層上にこれと連続するよう新しい硬化樹脂層を一体的に積層形成する。そして、光が照射されるパターンを変化させながら、あるいは変化させずに、上記の工程を所定回数繰り返すことにより、複数の硬化樹脂層が一体的に積層されてなる立体形状物が形成される。この光学的立体造形法は、目的とする立体形状物の形状が複雑なものであっても、容易にしかも短時間で得ることができまするために注目されている。

【0004】従来において、光学的立体造形法に使用される光硬化性樹脂組成物としては、下記〔イ〕～〔ハ〕のような樹脂組成物が公知である。

〔イ〕ウレタン(メタ)アクリレート、オリゴエステル(メタ)アクリレート、エポキシ(メタ)アクリレート、チオールおよびエン化合物、感光性ポリイミドなどのラジカル重合性有機化合物を含有する樹脂組成物(例えば特開平1-204915号公報、特開平2-208305号公報、特開平3-160013号公報参照)。

〔ロ〕エポキシ化合物、環状エーテル化合物、環状ラクトン化合物、環状アセタール化合物、環状チオエーテル化合物、スピロオルソエステル化合物、ビニルエーテル化合物などのカチオン重合性有機化合物を含有する樹脂組成物(例えば特開平1-213304号公報参照)。

〔ハ〕ラジカル重合性有機化合物とカチオン重合性有機化合物とを含有する樹脂組成物(例えば特開平2-28261号公報、特開平2-75618号公報、特開平6

-228413号公報参照)。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、このような立体造形法に使用される光硬化性樹脂組成物には、効率的な光造形を行なう観点から、粘度が低く直ちに平滑な液面を形成することができるとともに、光照射によって迅速に硬化することが要求される。また、当該光硬化性樹脂組成物には、立体形状物を構成する硬化物を膨潤させるものでないこと、光硬化時の硬化収縮に起因する反り、引け、張出部の持ち上がりなどの変形量が小さいことが要求される。

【0006】さらに、光学的立体造形法により得られる立体形状物は、デザインを検討するためのモデル、機能確認のための試作品、型のマスターなどとして用いられるが、特に機能確認の試作品として用いる立体形状物には、設計図に忠実な加工が高い精度で施されていること、使用条件に耐え得る十分な機械的強度、韌性、耐熱性、耐湿性を有していることなどが要求される。

【0007】しかしながら、従来公知の樹脂組成物は上記の要求を十分満足させるものではなく、例えば、上記〔イ〕のウレタン(メタ)アクリレート、オリゴエステル(メタ)アクリレート、エポキシ(メタ)アクリレート等の光ラジカル重合性有機化合物を含有する樹脂組成物を光造形して得られる立体形状物には、硬化収縮に起因する残留ひずみのために、当該立体形状物が経時的に変形(反り、引け、張出部の持ち上がり)するという問題がある。このような経時的変形による問題は、入力CADデータの補正などによってある程度解決することができるが、最近における形状の複雑化、微細化、使用環境の多様化に伴い、入力CADデータの補正によっては十分に対処することはできない。

【0008】また、〔ロ〕のエポキシ化合物を含有する光カチオン重合性有機化合物を含有する樹脂組成物を使用して光造形を行う場合、樹脂液の光硬化速度が光ラジカル重合性樹脂組成物に比較して遅く、造形に要する時間が長いという欠点を有する。さらに、従来公知のエポキシ化合物を含有する光カチオン重合性樹脂組成物を使用して得られる立体形状物は、機能確認の試作品などに要求される韌性を十分に備えていない。

【0009】また、〔ハ〕の光ラジカル重合性化合物である例えば(メタ)アクリレートモノマーとカチオン重合性化合物であるエポキシ化合物とのハイブリッド型光硬化性樹脂組成物でも十分な光硬化速度を得ることができない。

【0010】本発明は、以上のような従来技術の問題を解決するためになされたものである。

【0011】本発明の目的は、光照射によって速やかに硬化するため造形が短時間で終了し、硬化収縮が小さい上に得られる硬化物が高い韌性を有し、かつ、高い寸法精度を有する光学的立体造形用樹脂組成物を提供すること

とある。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明の光学的立体造形用光硬化性樹脂組成物は、(A)オキセタン環を有する化合物、(B)エポキシ基含有化合物、および(C)カチオン性光重合開始剤を含有することを特徴とする。

【0013】

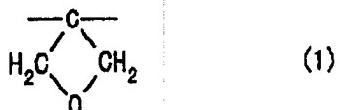
【発明の実施の形態】

(A) オキセタン環を有する化合物

本発明の光学的立体造形用光硬化性樹脂組成物(以下「樹脂組成物」ともいう)を構成するオキセタン環を有する化合物(A)(以下「(A)成分」ともいう)は、下記式(1)：

【0014】

【化1】



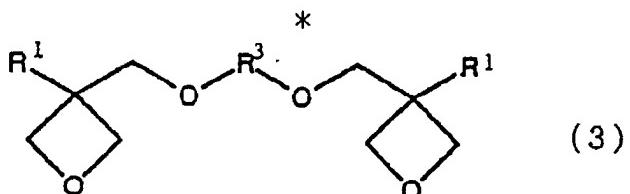
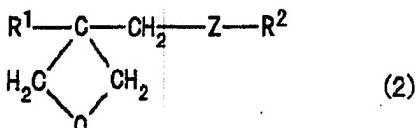
で表されるオキセタン環を1つ以上有する化合物である。該化合物は、カチオン重合性光重合開始剤の存在下で光照射することにより重合反応や架橋反応を起こす。

【0015】このようなオキセタン環を有する化合物(A)としては、オキセタン環を1つ以上有する化合物であれば、種々のものが使用できる。以下に例示する。

【0016】1個のオキセタン環を有する化合物としては、下記一般式(2)で示される化合物等が挙げられる。

【0017】

【化2】



【0019】一般式(3)において、R<sup>1</sup>は、前記一般式(2)における定義の通りである。R<sup>3</sup>は、例えば、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等の線状或いは分枝状の、通常炭素原子数1～20のアルキレン基、ポリ(エチレンオキシ)基、ポリ(プロピレンオキシ)基等の線状或いは分枝状の、通常炭素原子数1～120のポリ(アルキレンオキシ)基、プロペニレン基、メチルプロペニレン基、ブテニレン基等の線状或いは分枝状の

\*一般式(2)において、Zは酸素原子または硫黄原子を示す。R<sup>1</sup>は水素原子、フッ素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素原子数1～6個のアルキ基、トリフルオロメチル基、バーフルオロエチル基、バーフルオロプロピル基等の炭素原子数1～6個のフルオロアルキ基、フェニル基、ナフチル基等の炭素原子数6～18のアリール基、フリル基またはチエニル基である。R<sup>2</sup>は、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素原子数1～6個のアルキ基、1-ブロペニル基、2-ブロペニル基、2-メチル-1-ブロペニル基、2-メチル-2-ブロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基等の炭素原子数2～6個のアルケニル基；フェニル基、ナフチル基、アントニル基、フェナントリル基等の炭素原子数6～18のアリール基；ベンジル基、フルオロベンジル基、メトキシベンジル基、フェネチル基、スチリル基、シンナミル基、エトキシベンジル基等の置換または非置換の炭素原子数7～18のアラルキル基；フェノキシメチル基、フェノキシエチル基等のアリーロキシアルキルなどのその他の芳香環を有する基；エチカルボニル基、プロピカルボニル基、ブチカルボニル基等の炭素原子数2～6個のアルキカルボニル基；エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基等の炭素原子数2～6個のアルコキシカルボニル基；エチカルバモイル基、プロピカルバモイル基、ブチカルバモイル基、ベンチカルバモイル基等の炭素原子数2～6個のN-アルキカルバモイル基等である。

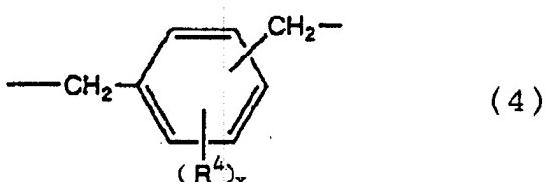
【0018】2個のオキセタン環を有する化合物としては、下記一般式(3)で示される化合物等が挙げられる。

【化3】

不飽和炭化水素基、カルボニル基、カルボニル基を含むアルキレン基、分子鎖の途中にカルボキシル基を含むアルキレン基、分子鎖の途中にカルバモイル基を含むアルキレン基等である。また、R<sup>3</sup>は、下記一般式(4)、(5)および(6)で示される基から選択される多価の基でもよい。

【0020】

【化4】

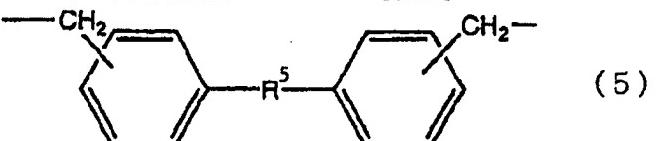


一般式(4)において、 $R^4$ は、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素原子数1～4個。

\* 個のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素原子数1～4個のアルコキシ基、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、メルカプト基、低級アルキルカルボキシル基、カルボキシル基、またはカルバモイル基であり、 $x$ は1～4の整数である。

【0021】

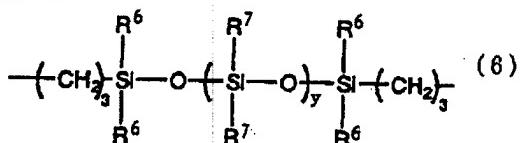
【化5】



一般式(5)において、 $R^5$ は、酸素原子、硫黄原子、メチレン基、 $-NH-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(CF_3)_2$ 、または $-C(CH_3)_2$ である。

【0022】

【化6】

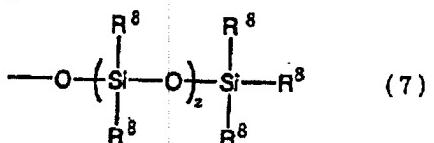


20

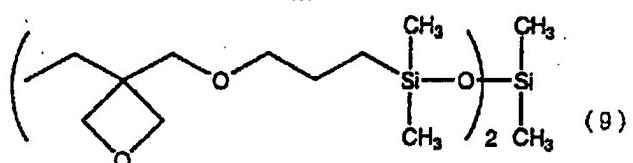
一般式(6)において、 $R^6$ は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素原子数1～4個のアルキル基、フェニル基、ナフチル基等の炭素原子数6～18のアリール基である。 $y$ は、0～200の整数である。 $R^7$ はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素原子数1～4個のアルキル基、フェニル基、ナフチル基等の炭素原子数6～18のアリール基である。 $R^7$ は、下記一般式(7)で示される基でもよい。

【0023】

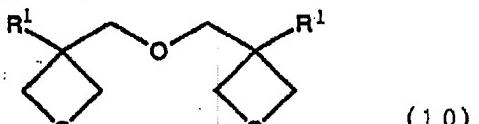
【化7】



※



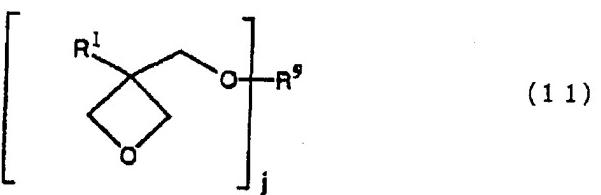
【化10】



式(10)において、 $R^1$ は、前記一般式(2)における定義の通りである。

【0026】3個以上のオキセタン環を有する化合物としては、下記一般式(11)で示される化合物等が挙げられる。

【化11】

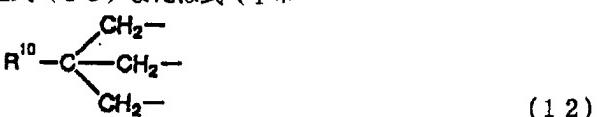


一般式(11)において、R<sup>1</sup>は、前記一般式(2)における定義の通りである。R<sup>9</sup>は、3～10価の有機基を示し、例えば下記式(12)～(14)で示される基等の炭素原子数1～30の分枝状または線状のアルキレン基、下記式(15)で示される基等の分枝状ポリ(アルキレンオキシ)基または下記式(16)または式(1\*

\*7)で示される線状または分枝状ポリシロキサン含有基等が挙げられる。jは、R<sup>9</sup>の価数に等しい3～10の整数を示す。

10 【0027】

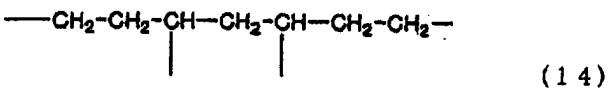
【化12】



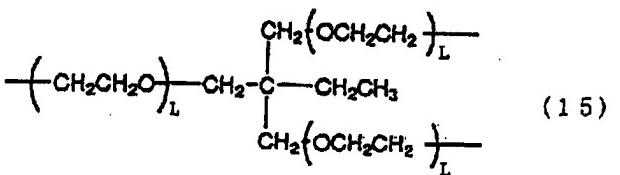
式(12)において、R<sup>10</sup>はメチル基、エチル基、プロピル基等の炭素原子数1～6個のアルキル基である。】※ 【化13】



【化14】

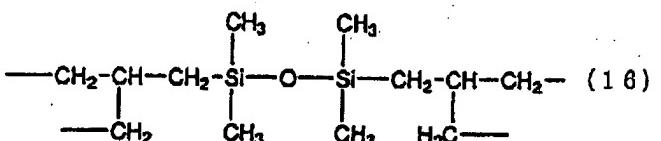


【化15】

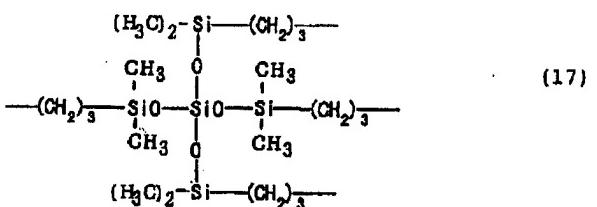


(式(15)において、Lは同一または異なり、1～10の整数である。) ★ 【0029】

★ 【化16】



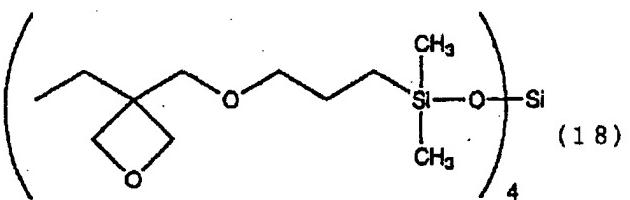
【化17】



3個以上のオキセタン環を有する化合物の具体例として  
は、下記式(18)で示される化合物等が挙げられる。 50 【化18】

【0030】

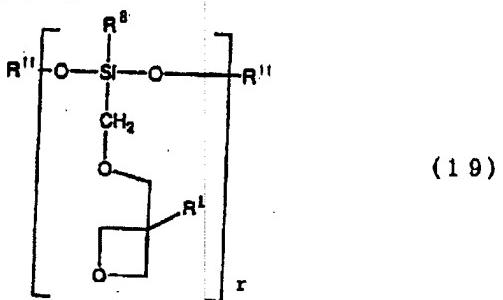
9



次の一般式(19)で表される化合物は1~10個のオキセタン環を有し得る。

【0031】

【化19】



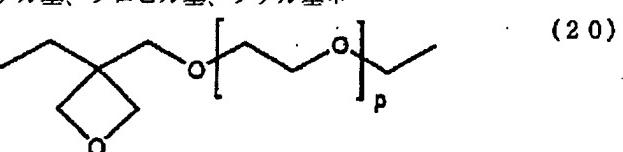
式(19)において、R<sup>1</sup>は一般式(2)における定義の通りであり、R<sup>8</sup>は式(7)における定義の通りである。R<sup>11</sup>はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基\*

\*等の炭素原子数1~4のアルキル基またはトリアルキルシリル基（ここで、アルキル基は同一または異なり、例えばトリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリブロビルシリル基、トリブチルシリル基等の炭素原子数3~12のものである）であり、rは1~10の整数を示す。

【0032】さらに、オキセタン環を有する化合物(A)としては、上述の例以外にも、ゲルバーミエーションクロマトグラフィーで測定したポリスチレン換算の数平均分子量1000~5000程度の高分子量を有する化合物も挙げられる。このような例として、以下の式(20)、(21)、(22)で表される化合物が挙げられる。

【0033】

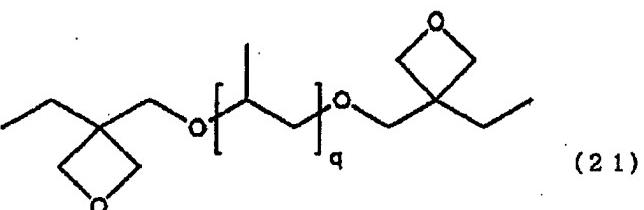
【化20】



(ここで、pは20~200の整数である。)

【0034】

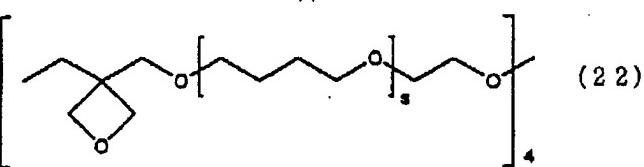
※【化21】



(ここで、qは15~100の整数である。)

【0035】

★【化22】



(ここで、sは20~200の整数である。)

以上説明したオキセタン環を有する化合物(A)の具体例は次の通りである。

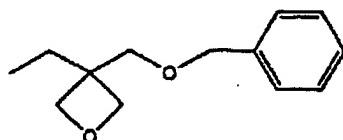
(オキセタン環を1個有する化合物) 3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン、3-(メタ)アリルオキシメチル-3-エチルオキセタン、(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチルベンゼン、4-フルオロ-[1-(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メ

チル]ベンゼン、4-メトキシー[1-(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]ベンゼン、[1-(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)エチル]フェニルエーテル、イソブトキシメチル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、イソボルニルオキシエチル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、イソボルニル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、2-エチルヘキシル(3-エチル-3-

11

オキセタニルメチル)エーテル、エチルジエチレングリコール(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ジシクロペンタジエン(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ジシクロベンテニルオキシエチル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ジシクロベンテニル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、テトラヒドロフルフリル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、テトラブロモフェニル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、2-テトラブロモフェノキシエチル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、トリブロモフェニル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、2-トリブロモフェノキシエチル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、2-ヒドロキシエチル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、2-ヒドロキシプロビル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ブトキシエチル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ベンタクロロフェニル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ベンタブロモフェニル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ボルニル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル等。

(オキセタン環を2個以上有する化合物の例) 3, 7-ビス(3-オキセタニル)-5-オキサノナン、3, 3'-(1, 3-(2-メチレン)プロパンジイルビス(オキシメチレン))ビス-(3-エチルオキセタン)、1, 4-ビス[(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]ベンゼン、1, 2-ビス[(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]エタン、1, 3-ビス[(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]プロパン、エチレングリコールビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ジシクロベンテニルビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、トリエチレングリコールビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、テトラエチレングリコールビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、トリシクロデカンジイルジメチレン(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、トリメチロールプロバントリス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、1, 4-ビス(3-エチル-3-\*40



【化24】

12

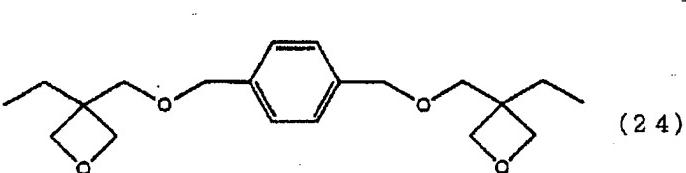
\*オキセタニルメトキシ)ブタン、1, 6-ビス(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)ヘキサン、ベンタエリスリトールトリス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ベンタエリスリトールテトラキス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ポリエチレングリコールビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ジベンタエリスリトールヘキサキス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ジベンタエリスリトールベンタキス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ジベンタエリスリトールテトラキス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、カブロラクトン変性ジベンタエリスリトールヘキサキス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、カブロラクトン変性ジベンタエリスリトールベンタキス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ジトリメチロールプロパンテトラキス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、EO変性ビスフェノールAビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、PO変性ビスフェノールAビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、EO変性水添ビスフェノールAビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、PO変性水添ビスフェノールAビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、EO変性ビスフェノールF(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテルなど。を例示することができ、これらは1種単独あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0036】これらの中でも、本発明の樹脂組成物の(A)成分として特に好適に使用できるオキセタン環を有する化合物としては、例えば、下記の式(23)で示される(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチルベンゼン、式(24)で示される1, 4-ビス[(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]ベンゼン、式(25)で示される1, 2-ビス(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)エタン、式(26)で示されるトリメチロールプロバントリス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、および前記一般式(19)で表される化合物が挙げられる。

【0037】

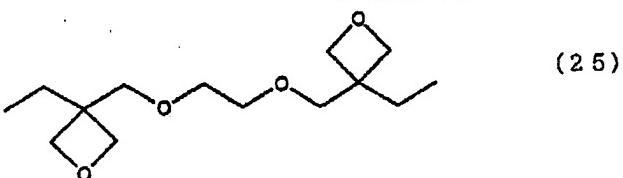
【化23】

(23)

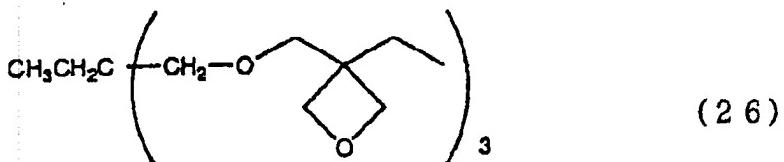


【0038】

\* \* 【化25】



【化26】



これらのオキセタン環を有する化合物は、1種単独であるいは2種以上を組み合わせて使用することができる。

【0039】本発明の樹脂組成物における(A)成分の含有割合は、通常30～97重量%とされ、好ましくは40～96重量%、特に好ましくは50～95重量%とされる。(A)成分の含有割合が過小である場合には、得られる樹脂組成物のカチオン重合反応速度(硬化速度)が小さくなり造形に長時間を要したり、解像度が低下したりする傾向がある。(A)成分の含有割合が過大である場合は、硬化物の韌性が低下したり、カチオン重合反応速度(硬化速度)が低下する傾向にある。

30

#### (B) エポキシ基含有化合物

本発明の樹脂組成物を構成するエポキシ基含有化合物

(B)(以下「(B)成分」ともいう)は、エポキシ基を有し、ゲルバーミエーションクロマトグラフィーで測定したポリスチレン換算の数平均分子量が、得られる樹脂組成物の粘度、造形に要する時間および得られる硬化物の韌性がより良好となる点で、1000以上2万以下であることが好ましく、より好ましくは1500以上1万以下であり、さらに好ましくは2000以上5000以下である。

40

【0040】エポキシ基含有化合物(B)としては、例えば、(1)エチレン性不飽和結合基を有する対応化合物の炭素-炭素二重結合を過酸化水素、過酸等の適当な酸化剤でエポキシ化する方法により得られるエポキシ変性化合物；(2)分子内にエポキシ基を含有するラジカル重合性モノマーを重合して得られるエポキシ基含有重合体；(3)水酸基等の官能基を有する化合物をエピクロロヒドリンと反応させる方法等のそれ自体公知の製造方法により得られるエポキシ基含有化合物等が挙げられる。

50

【0041】エポキシ基含有化合物(B)として好ましいとされる、前述したポリスチレン換算の数平均分子量が1000以上2万以下であるものを得るには、上記の製法(1)の製法の場合には、原料であるエチレン性不飽和結合基を有する化合物としてポリスチレン換算の数平均分子量が1000以上2万未満のものを使用すればよく、製法(2)の場合には、所望の重合度のポリマーが得られるように公知の方法で調整すればよい。また、製法(3)の場合には、原料である水酸基等の官能基を有する化合物としてポリスチレン換算の数平均分子量が1000以上2万未満のものを使用すればよい。

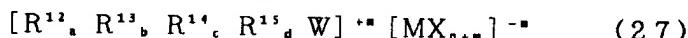
【0042】上記(1)のエポキシ変性化合物としては、共役ジエン系モノマーの重合体、共役ジエン系モノマーとエチレン性不飽和結合基を有する化合物との共重合体、ジエン系モノマーとエチレン性不飽和結合性基を有する化合物との共重合体、天然ゴム等の(共)重合体をエポキシ化した化合物が挙げられる。例えばブタジエンモノマー、イソブレンモノマー等の共役ジエン系モノマーの重合体をエポキシ化した化合物；共役ジエン系モノマーとエチレン、プロピレン、ブテン、イソブチレン、スチレン等のエチレン性不飽和結合基を有する化合物との共重合体をエポキシ化した化合物；エチレン性不飽和結合基を有する化合物と、例えばジシクロペントジエン等のジエン系モノマーとの共重合体をエポキシ化した化合物；天然ゴム等の分子内に有する二重結合をエポキシ化した化合物等が挙げられる。市販品としては、例えばエポキシ化ポリブタジエンとしては、Poly bd R-45 EPI(以上、出光石油化学(株))、R-15 EPI、R-45 EPI(以上、ナガセ化成工業(株))、エポリードPB3600、PB4700(以

上、ダイセル化学工業(株)等の商品名のものが挙げられる。ブタジエン-スチレン共重合体のエポキシ変性化合物としては、エポフレンド ESBS AT014、AT015、AT000(以上、ダイセル化学工業(株))等の商品名で入手することができるものが挙げられる。

【0043】上記(2)のエポキシ基含有重合体としては、例えばグリジル(メタ)アクリレート、ビニルシクロヘキセンオキサイド、4-ビニルエポキシシクロヘキサン、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性3,4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレート等の単独重合体あるいは他のビニル系モノマーとの共重合体が挙げられ、これらはポリスチレン換算の数平均分子量が1000以上2万以下の範囲にあるものである。

【0044】上記(3)の水酸基等の官能基を有する化合物とエピクロロヒドリンとの反応により得られるエポキシ基含有化合物としては、例えば両末端水酸基含有ポリブタジエンとエピクロロヒドリンとの反応により得られる化合物等が挙げられる。市販品としては、例えば、Polybd R-45 EPT(以上、出光石油化学(株))、R-15 EPT、R-45 EPT(以上、ナガセ化成工業(株))等の商品名で入手することができるものが挙げられ、これらはポリスチレン換算の数平均分子量が1000以上2万以下の範囲にあるものである。

\*



[式中、カチオンはオニウムイオンであり、WはS、Se、Te、P、As、Sb、Bi、O、I、Br、ClまたはN≡Nであり、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>およびR<sup>15</sup>は同一または異なる有機基であり、a、b、cおよびdはそれぞれ0~3の整数であって、(a+b+c+d)はWの価数に等しい。Mは、ハロゲン化物錯体[MX<sub>n+m</sub>]の中心原子を構成する金属またはメタロイドであり、例えばB、P、As、Sb、Fe、Sn、Bi、Al、Ca、In、Ti、Zn、Sc、V、Cr、Mn、Coなどである。Xは例えばF、Cl、Br等のハロゲン原子であり、mはハロゲン化物錯体イオンの正味の電荷であり、nはMの原子価である。]

一般式(27)においてオニウムイオンの具体例としては、ジフェニルヨードニウム、4-メトキシジフェニルヨードニウム、ビス(4-メチルフェニル)ヨードニウム、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム、ビス(ドデシルフェニル)ヨードニウム、トリフェニルスルホニウム、ジフェニル-4-チオフェノキシフェニルスルホニウム、ビス[4-(ジフェニルスルフォニオ)-フェニル]スルフィド、ビス[4-(ジ(4-(2-ヒドロキシエチル)フェニル)スルホニオ)-フェニル]スルフィド、カ<sup>2-</sup>-2,4-(シクロペンタジエニル)[1,2,3,4,5,6-n]-(メチルエ

\* 【0045】以上例示したエポキシ基含有化合物の中でも、(B)成分として特に好ましい具体例としては、Polybd R-45 EPI、R-15 EPI、R-45 EPI、エポリードPB3600、PB4700が挙げられる。上記のエポキシ基含有化合物は、1種単独あるいは2種以上を組み合わせて(B)成分を構成することができる。

【0046】本発明の樹脂組成物における(B)成分の含有割合は、通常3~50重量%とされ、好ましくは4~40重量%とされ、さらに好ましくは5~30重量%とされる。(B)成分の含有割合が過小である場合には、得られる樹脂組成物のカチオン重合反応速度(硬化速度)が小さくなり造形に長時間を要したり、解像度が低下したり、硬化物の韌性が低下する傾向がある。

(B)成分の含有割合が過大である場合は、樹脂組成物の粘度が増大し、造形に長時間を要する傾向にある。

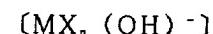
#### (C) カチオン性光重合開始剤

本発明の樹脂組成物を構成するカチオン性光重合開始剤(C)(以下「(C)成分」ともいう)は、光などのエネルギー線を受けることによって、前記(A)、(B)成分のカチオン重合を開始させる化合物である。

【0047】カチオン性光重合開始剤(C)の好ましい例として、下記一般式(27)で表される構造を有するオニウム塩を挙げることができる。このオニウム塩は、光を受けることによりルイス酸を放出する化合物である。

チル)ベンゼン]-鉄(1+)等が挙げられる。

【0048】上記一般式(27)中における陰イオン(MX<sub>n+m</sub>)の具体例としては、テトラフルオロボレート(BF<sub>4</sub><sup>-</sup>)、ヘキサフルオロホスフェート(PF<sub>6</sub><sup>-</sup>)、ヘキサフルオロアンチモネート(SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>)、ヘキサフルオロアルセネート(AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>)、ヘキサクロロアンチモネート(SbCl<sub>6</sub><sup>-</sup>)などが挙げられる。カチオン性光重合開始剤(C)として使用することができるオニウム塩として、前記一般式(27)において、[MX<sub>n+m</sub>]の代わりに一般式:



(ここで、M、Xおよびnは一般式(27)に関し定義の通りである。)で表される陰イオン、過塩素酸イオン(ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>)、トリフルオロメタンスルфон酸イオン(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>)、フルオロスルfon酸イオン(FSO<sub>3</sub><sup>-</sup>)、トルエンスルfonyl酸イオン、トリニトロベンゼンスルfonyl酸イオン、トリニトロトルエンスルfonyl酸イオンなどの他の陰イオンを有するオニウム塩が挙げられる。

【0049】さらに、カチオン性光重合開始剤(C)として使用可能なオニウム塩の例として芳香族オニウム塩がある。例えば特開昭50-151996号公報、特開昭50-158680号公報などに記載の芳香族ハロニウ

ム塩、特開昭50-151997号公報、特開昭52-30899号公報、特開昭56-55420号公報、特開昭55-125105号公報などに記載のVIA族芳香族オニウム塩；特開昭50-158698号公報などに記載のVA族芳香族オニウム塩；特開昭56-8428号公報、特開昭56-149402号公報、特開昭57-192429号公報などに記載のオキソスルホキソニウム塩；特開昭49-17040号公報などに記載の芳香族ジアゾニウム塩；米国特許第4, 139, 655号明細書に記載のチオピリリウム塩などが好ましい。また、鉄／アレン錯体、アルミニウム錯体／光分解ケイ素化合物系開始剤などを挙げることができる。

【0050】(C)成分として使用できるカチオン性光重合開始剤の市販品としては、例えばUVI-6950、UVI-6970(ビス[4-(ジ(4-(2-ヒドロキシエチル)フェニル)スルホニオ)-フェニルスルフィド]、UVI-6974(ビス[4-ジフェニルスルホニオ)-フェニル]スルフィドビスヘキサフルオロアンチモネートとジフェニル-4-チオフェノキシフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネートとの混合物)、UVI-6990(UVI-6974のヘキサフルオロホスフェイトの塩)(以上、ユニオンカーバイド社)、アデカオブトマーSP-151、SP-170(ビス[4-(ジ(4-(2-ヒドロキシエチル)フェニル)スルホニオ)-フェニルスルフィド]、SP-150(SP-170のヘキサフルオロホスフェイト)、SP-171(以上、旭電化工業(株))、Irgacure 261( $\eta^2$ -2, 4-シクロペントン-1-イル)[(1, 2, 3, 4, 5, 6- $\eta$ )-(1-メチルエチル)ベンゼン]-鉄(1+)-ヘキサフルオロフォスフェート(1-)](以上、チバガイギー社)、CI-2481、CI-2624、CI-2639、CI-2064(以上、日本曹達(株))、CD-1010、CD-1011、CD-1012(4-(2-ヒドロキシテトラデカニルオキシ)ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート)(以上、サートマー社)、DTS-102、DTS-103、NAT-103、NDS-103((4-ヒドロキシナフチル)-ジメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート)、TPS-102(トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェイト)、TPS-103(トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート)、MDS-103(4-メトキシフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート)、BBI-101(ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムテトラフルオロボレート)、BBI-102(ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロホスフェイト)、BBI-103(ビス(4-tert-フェニル)ヨードニウム

10

20

30

40

50

ヘキサフルオロアンチモネート)(以上、みどり化学(株))、Degacure K126(ビス[4-(ジフェニルスルホニオ)-フェニル]スルフィドビスヘキサフルオロホスフェイト)(デグサ社製)などの商品名で入手できるものが挙げられる。これらのうち、UVI-6970、UVI-6974、アデカオブトマーSP-170、SP-171、CD-1012、MPI-103が好ましく使用できる。ただし、これら例示に限定されるものではない。

【0051】上記のカチオン性光重合開始剤は、1種単独あるいは2種以上のものを組み合わせて(C)成分を構成することができる。

【0052】本発明の樹脂組成物における(C)成分の含有割合は、通常0.1~10重量%とされ、好ましくは0.2~5重量%、更に好ましくは0.3~3重量%とされる。(C)成分の含有割合が過小である場合には、得られる樹脂組成物の光硬化性が低下し、十分な機械的強度を有する立体形状物を造形することができない。一方、この含有割合が過大である場合には、得られる樹脂組成物を光学的立体造形法に供する場合に、適当な光透過性(硬化深さ)を得ることができず、得られる立体形状物について、韌性などの機械的強度が低下する傾向がある。

#### その他成分

本発明の樹脂組成物には、本発明の効果を損なわない範囲において、上記の必須成分[(A)成分~(C)成分]以外の成分を必要に応じて含有させることができます。

【0053】このような任意的な成分としては、まず、(A)成分ならびに(B)成分以外のカチオン重合性有機化合物を挙げることができる。カチオン重合性化合物とは酸あるいはカチオンの存在下で重合反応や架橋反応を起こす有機基を有する化合物であり、例えば(B)成分以外のエポキシ化合物、オキソラン化合物、環状アセタール化合物、環状ラクトン化合物、チイラン化合物、チエタン化合物、ビニルエーテル化合物、エポキシ化合物とラクトンとの反応生成物であるスピロオルソエステル化合物、エチレン性不飽和化合物、環状エーテル化合物、環状チオエーテル化合物、ビニル化合物などを挙げることができる。具体的には次の通りである。

【0054】(B)成分以外のエポキシ化合物としては、例えば脂環式エポキシ化合物類；3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3', 4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル-5, 5-スピロ-3, 4-エポキシ)シクロヘキサン-メタージオキサン、ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、ビニルシクロヘキセンオキサイド、4-ビニルエポキシシクロヘキサン、ビス(3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)アジペート、3, 4-エポキシ-6-メチルシクロ

ヘキシル-3', 4'-エポキシ-6'-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、メチレンビス(3, 4-エポキシシクロヘキサン)、ジシクロペントジエンジエポキサイド、エチレングリコールのジ(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル)エーテル、エチレンビス(3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート)、エポキシ化テトラベンジルアルコール、ラクトン変性3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3', 4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、ラクトン変性エポキシ化テトラヒドロベンジルアルコール、シクロヘキセンオキサイド、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、ビスフェノールSジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールAジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールFジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールADジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノールAジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノールFジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノールSジグリシジルエーテル、エポキシノボラック樹脂、1, 4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ポリエチレンリコールジグリシジルエーテル、ポリブロビレングリコールジグリシジルエーテル類；エチレングリコール、ブロビレングリコール、グリセリンなどの脂肪族多価アルコールに1種または2種以上のアルキレンオキサイドを付加することにより得られるポリエーテルポリオールのポリグリシジルエーテル類；脂肪族長鎖二塩基酸のジグリシジルエステル類；脂肪族高級アルコールのモノグリシジルエーテル類；フェノール、クレゾール、ブチルフェノールまたはこれらにアルキレンオキサイドを付加して得られるポリエーテルアルコールのモノグリシジルエーテル類；高級脂肪酸のグリシジルエステル類；エポキシ化大豆油、エポキシステアリン酸ブチル、エポキシステアリン酸オクチル、エポキシ化アマニ油などを挙げることができる。

【0055】追加的に用いることができる他のカチオン重合性有機化合物としては、例えばテトラヒドロフラン、2, 3-ジメチルテトラヒドロフランなどのオキソラン類；トリオキサン、1, 3-ジオキソラン、1, 3, 6-トリオキサンシクロオクタンなどの環状アセタール類； $\beta$ -ブロビオラクトン、 $\epsilon$ -カブロラクトンなどの環状ラクトン類；エチレンスルフィド、1, 2-ブロビレンスルフィド、チオエピクロロヒドリンなどのチイラン類；3, 3-ジメチルチエタンなどのチエタン類；エチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、トリメチロールブロバントリビニルエーテルなどのビニルエーテル類；エポキシ化合物とラクトンとの反応によって得られるスピロオルソエステル類；ビニルシクロヘキサン、イソブチレ

ン、ポリブタジエンなどのエチレン性不飽和化合物類；これらの各化合物の誘導体などを挙げることができる。

【0056】本発明の樹脂組成物には、樹脂組成物の光硬化性、光造形により得られる立体形状物の形状安定性（経時的変形の抑制性能）および物性安定性（機械的特性の経時的变化の抑制性能）を発現させるためにポリオールを含有することができる。使用されるポリオールは、1分子中に1個以上、好ましくは3～6個の水酸基を有するものである。一方、1分子中に6個を超える水酸基を含有するポリオールを使用する場合には、得られる立体形状物の伸びや韌性が低下する傾向がある。

【0057】かかるポリオールとしては、例えば、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペントエリスリトルール、ソルビトール、スクロース、クオドロールなどの3価以上の水酸基を含有する化合物を、エチレンオキシド(EO)、プロピレンオキシド(PO)、ブチレンオキシド、テトラヒドロフランなどの環状エーテル化合物で変性することにより得られるポリエーテルポリオールやカブロラクトンで変性することにより得られるポリカブロラクトンポリオールや、2塩基酸とジオールからなるポリエステルで変性することにより得られるポリエステルポリオールを挙げることができる。具体的には、EO変性トリメチロールプロパン、PO変性トリメチロールプロパン、テトラヒドロフラン変性トリメチロールプロパン、カブロラクトン変性トリメチロールプロパン、EO変性グリセリン、PO変性グリセリン、テトラヒドロフラン変性グリセリン、カブロラクトン変性グリセリン、EO変性ベンタエリスリトルール、PO変性ベンタエリスリトルール、テトラヒドロフラン変性ベンタエリスリトルール、カブロラクトン変性ベンタエリスリトルール、EO変性ソルビトール、PO変性ソルビトール、カブロラクトン変性ソルビトール、EO変性スクロース、PO変性スクロース、EO変性クオドールなどを例示することができ、これらのうち、EO変性トリメチロールプロパン、PO変性トリメチロールプロパン、カブロラクトン変性トリメチロールプロパン、PO変性グリセリン、カブロラクトン変性グリセリン、PO変性ソルビトールが好ましいが、これら例示に限定されるものではない。

【0058】使用できるポリオールの市販品としては、サンニックスTP-400、サンニックスGP-600、サンニックスGP-1000、サンニックスSP-750、サンニックスGP-250、サンニックスGP-400、サンニックスGP-600(以上、三洋化成(株))、TMP-3 Glycol、PNT-4 Glycol、EDA-P-4、EDA-P-8(以上、日本乳化剤(株))、G-300、G-400、G-700、T-400、EDP-450、SP-600、SC-800(以上、旭電化工業(株))、TONE0301、TONE0305、TONE0310(以上、ユ

21

ニオンカーバイド社)、ブラックセル303、ブラックセル305、ブラックセル308(以上、ダイセル化学工業(株))などの商品名で入手することができるものを挙げることができる。

【0059】本発明の樹脂組成物には、得られる造形物の機械強度の向上や、造形時間の短縮のためにラジカル重合性化合物であるエチレン性不飽和モノマーを併用することができる。エチレン性不飽和モノマーは、エチレン性不飽和結合（C=C）を分子中に有する化合物であり、1分子中に1個のエチレン性不飽和結合を有する单官能モノマー、および1分子中に2個以上のエチレン性不飽和結合を有する多官能モノマーを挙げることができる。

【0060】1分子中に1個のエチレン性不飽和結合基を有する単官能性モノマーとしては、例えばアクリルアミド、(メタ)アクリロイルモルホリン、7-アミノ-3、7-ジメチルオクチル(メタ)アクリレート、イソブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、イソボルニルオキシエチル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、エチルジエチレングリコール(メタ)アクリレート、t-オクチル(メタ)アクリルアミド、ジアセトン(メタ)アクリルアミド、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ジシクロベンタジエン(メタ)アクリレート、ジシクロベンテンテル\*

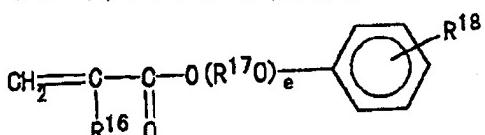
10

20

\*オキシエチル(メタ)アクリレート、ジシクロベンテン二ル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミドテトラクロロフェニル(メタ)アクリレート、2-テトラクロロフェノキシエチル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、テトラブロモフェニル(メタ)アクリレート、2-テトラブロモフェノキシエチル(メタ)アクリレート、2-トリクロロフェノキシエチル(メタ)アクリレート、トリブロモフェニル(メタ)アクリレート、2-トリフォロモフェノキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブロビル(メタ)アクリレート、ビニルカプロラクタム、N-ビニルビロリドン、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、ペンタクロロフェニル(メタ)アクリレート、ペンタブロモフェニル(メタ)アクリレート、ボリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ボリブロビレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポルニル(メタ)アクリレート、メチルトリエチレンジグリコール(メタ)アクリレート、および下記一般式(28)～(30)で表される化合物を例示することができ、これらは1種単独あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

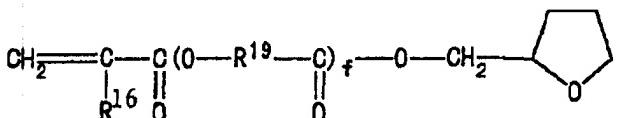
[0061]

【化27】



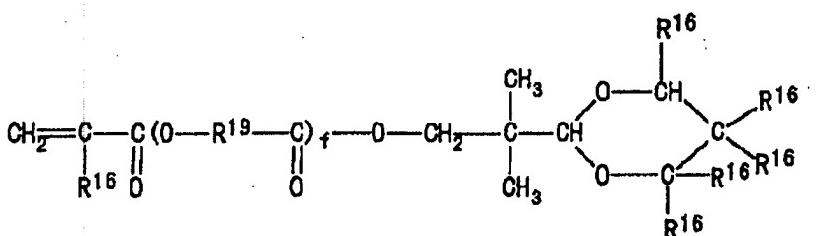
( 28 )

【化28】



( 29 )

【化29】



( 30 )

(一般式(28)～(30)において、R<sup>16</sup>は水素原子またはメチル基を示し、R<sup>17</sup>は炭素原子数2～6、好ましくは2～4のアルキレン基を示し、R<sup>18</sup>は水素原子または炭素原子数1～12、好ましくは1～9のアルキル基を示し、R<sup>19</sup>は炭素原子数2～8、好ましくは2～5

のアルキレン基を示す。e は 0～12、好ましくは 1～8 の整数であり、f は 1～8、好ましくは 1～4 の整数である。)

これらの単官能性モノマーうち、イソボルニル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、フェノ

キシエチル(メタ)アクリレートが好ましいが、これら例示に限定されるものではない。

【0062】これらの単官能性モノマーの市販品としては、例えばアロニックスM-101、M-102、M-111、M-113、M-117、M-152、TO-1210(以上、東亞合成(株))、カヤラッドTC-110S、R-564、R-128H(以上、日本化薬(株))、ビスコート192、ビスコート220、ビスコート2311HP、ビスコート2000、ビスコート2100、ビスコート2150、ビスコート8F、ビスコート17F(以上、大阪有機化学工業(株))などの商品名で入手可能なものを挙げることができる。

【0063】1分子中に2個以上のエチレン性不飽和結合基を有する多官能性モノマーとしては、例えばエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジシクロベンテニルジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、トリシクロデカンジイルジメチレンジ(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートジ(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリ(メタ)アクリレート、カブロラクトン変性トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、EO変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、PO変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオベンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAジグリシジルエーテルの両末端(メタ)アクリル酸付加物、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ポリエステルジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジベンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ジベンタエリスリトールベンタ(メタ)アクリレート、ジベンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、カブロラクトン変性ジベンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、カブロラクトン変性ジベンタエリスリトールベンタ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレート、EO変性ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、PO変性ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、EO変性水添ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、PO変性水添ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、EO変性ビスフェノールFジ(メタ)アクリレート、フェノールノボラックポリグリシジルエーテルの(メタ)アクリレートなどを例示することができ、これらは1種単独あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

10

20

30

40

50

【0064】これらの多官能性モノマーうち、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、EO変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジベンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ジベンタエリスリトールベンタ(メタ)アクリレート、ジベンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、カブロラクトン変性ジベンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、カブロラクトン変性ジベンタエリスリトールベンタ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレートが好ましいが、これら例示に限定されるものではない。

【0065】これらの多官能性モノマーの市販品としては、例えばSA1002(以上、三菱化学(株))、ビスコート195、ビスコート230、ビスコート260、ビスコート215、ビスコート310、ビスコート214HP、ビスコート295、ビスコート300、ビスコート360、ビスコートGPT、ビスコート400、ビスコート700、ビスコート540、ビスコート3000、ビスコート3700(以上、大阪有機化学工業(株))、カヤラッドR-526、HDDA、NPGDA、TPGDA、MANDA、R-551、R-712、R-604、R-684、PET-30、GPO-303、TMPTA、THE-330、DPHA、DPHA-2H、DPHA-2C、DPHA-2I、D-310、D-330、DPCA-20、DPCA-30、DPCA-60、DPCA-120、DN-0075、DN-2475、T-1420、T-2020、T-2040、TPA-320、TPA-330、RP-1040、RP-2040、R-011、R-300、R-205(以上、日本化薬(株))、アロニックスM-210、M-220、M-233、M-240、M-215、M-305、M-309、M-310、M-315、M-325、M-400、M-6200、M-6400(以上、東亞合成(株))、ライトアクリレートBP-4EA、BP-4PA、BP-2EA、BP-2PA、DCP-A(以上、共栄社油脂化学工業(株))、ニューフロンティアBPE-4、TEICA、BR-42M、GX-8345(以上、第一工業製薬(株))、ASF-400(以上、新日鐵化学(株))、リポキシSP-1506、SP-1507、SP-1509、VR-77、SP-4010、SP-4060(以上、昭和高分子(株))、NKエステルA-BPE-4(以上、新中村化学工業(株))などの商品名で入手のものを挙げることができる。

【0066】かかる多官能モノマーとしては、上記に例示されたトリ(メタ)アクリレート化合物、テトラ(メタ)アクリレート化合物、ペンタ(メタ)アクリレート

化合物、ヘキサ(メタ)アクリレート化合物が好ましく、これらのうち、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、EO変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジベンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ジベンタエリスリトールベンタ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレートが特に好ましいが、これら例示に限定されるものではない。

【0067】エチレン性不飽和モノマーを樹脂組成物に配合する場合には、そのラジカル重合反応を開始するために、通常、ラジカル性光重合開始剤も添加される。ラジカル性光重合開始剤は、光などのエネルギー線を受けることにより分解し、発生するフリーラジカルによってエチレン性不飽和モノマーのラジカル重合反応を開始させる化合物であり、通常のラジカル性光重合開始剤を使用することができる。

【0068】ラジカル性光重合開始剤としては、通常のラジカル性光重合開始剤を使用することができる。例えばアセトフェノン、アセトフェノンベンジルケタール、アントラキノン、1-(4-イソプロビルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、カルバゾール、キサントン、4-クロロベンゾフェノン、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、1,1-ジメトキシデオキシベンゾイン、3,3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、チオキサントン系化合物、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノ-プロパン-2-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オン、トリフェニルアミン、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルベンチルfosfinオキサイド、ベンジルジメチルケタール、1-ヒドロキシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、フルオレノン、フルオレン、ベンズアルデヒド、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロビルエーテル、ベンゾフェノン、ミヒラーケトン、3-メチルアセトフェノン、3,3',4,4'-テトラ(t-ブチルバーオキシカルボニル)ベンゾフェノン(BTTB)、およびBTTBとキサンテン、チオキサンテン、クマリン、ケトクマリンその他の色素増感剤との組み合わせなどを挙げることができる。これらのうち、ベンジルジメチルケタール、1-ヒドロキシクロヘキシルフェニルケトン、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オンなどが特に好ましいが、これら例示に限定されるものではない。

【0069】カチオン重合性あるいはラジカル重合性有機化合物以外の、必要に応じて樹脂組成物に配合される

成分としては、トリエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、トリエチルアミン、ジエチルアミンなどのアミン系化合物からなる光増感剤(重合促進剤)；チオキサントン、チオキサントンの誘導体、アントラキノン、アントラキノンの誘導体、アントラセン、アントラセンの誘導体、ペリレン、ペリレンの誘導体、ベンゾフェノン、ベンゾインイソプロビルエーテルなどからなる光増感剤；ビニルエーテル類、ビニルスルフィド類、ビニルウレタン類、ウレタンアクリレート類、ビニルウレア類などの反応性希釈剤を挙げることができる。

【0070】また、本発明の樹脂組成物には、各種の添加剤が含有されていてもよい。かかる添加剤としては、カチオン重合性有機化合物として上で説明したエポキシ基含有化合物(B)およびその他のエポキシ化合物以外のエポキシ樹脂、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリウレタン、ポリブタジエン、ポリクロロブレン、ポリエーテル、ポリエステル、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体、石油樹脂、キシレン樹脂、ケトン樹脂、セルロース樹脂、フッ素系オリゴマー、シリコーン系オリゴマー、ポリスルフィド系オリゴマーなどのポリマーないしオリゴマー、フェノチアジン、2,6-ジエーテル-4-メチルフェノール等の重合禁止剤や、その他重合開始助剤、老化防止剤、レベリング剤、濡れ性改良剤、界面活性剤、可塑剤、紫外線安定剤、紫外線吸収剤、シランカップリング剤、顔料、染料などを挙げることができる。また、本発明の樹脂組成物には、無機充填剤および、有機充填剤などが含有されていてもよく、無機充填剤としてはガラスビーズ、タルク微粒子、酸化珪素などの無機固体微粒子およびホウ酸アルミニウム系化合物、塩基性硫酸マグネシウム系化合物、酸化アルミニウム、酸化珪素系化合物からなるウイスカーなどが挙げられ、有機充填剤としては架橋ポリスチレン系高分子、架橋型ポリメタクリレート系高分子、ポリエチレン系高分子、ポリブロビレン系高分子などからなる有機固体微粒子などが挙げられる。またこれらの無機充填剤および有機充填剤をアミノシラン系、エポキシシラン系、アクリルシラン系などのシランカップリング剤で処理したものも使用することができる。

#### 樹脂組成物の調製

本発明の樹脂組成物は、上記(A)成分～(C)成分、および必要に応じて配合されるその他成分、各種添加剤を均一に混合することによって調製することができる。

【0071】得られた樹脂組成物は、光学的立体造形用光硬化性樹脂組成物として有用である。その場合、該樹脂組成物を25°Cにおいて50～10000cPの粘度を有することが好ましく、より好ましくは100～5000cPである。

#### 光学的立体造形

以上のようにして得られる本発明の樹脂組成物は、光学的立体造形法における光硬化性の液状樹脂物質として好

適に使用される。すなわち、本発明の樹脂組成物に対して、可視光、紫外光、赤外光等の光を選択的に照射して硬化に必要なエネルギーを供給する光学的立体造形法により、所望の形状の立体形状物を製造することができる。

【0072】樹脂組成物に光を場所的に選択的に照射する手段としては、特に制限されるものではなく、種々の手段を採用することができる。例えば、光源としてレーザ光、レンズ、ミラーなどを用いて得られた収束光等を使用でき、その収束光を樹脂組成物上に走査させる手段、所定のパターンの光透過部を有するマスクを用い、このマスクを介して非収束光を樹脂組成物に照射する手段、多数の光ファイバーが束ねられてなる導光部材を用い、この導光部材における所定のパターンに対応する光ファイバーを介して光を樹脂組成物に照射する手段等を採用することができる。また、マスクを用いる手段においては、マスクとして、液晶表示装置と同様の原理により、所定のパターンに従って、光透過領域と光不透過領域とよりなるマスク像を電気光学的に形成するものを用いることもできる。以上において、目的とする立体形状物が微細な部分を有するものまたは高い寸法精度が要求されるものである場合には、樹脂組成物に選択的に光を照射する手段として、スポット径の小さいレーザー光を走査する手段を採用することができる。

【0073】なお、容器内に収容されている樹脂組成物における光の被照射面（例えば収束光の走査平面）は、当該樹脂組成物の液面、透光性容器の器壁との接触面の何れであってもよい。樹脂組成物の液面または器壁との接触面を光の被照射面とする場合には、容器の外部から直接または器壁を介して光を照射することができる。

【0074】前記の光学的立体造形法においては、通常、樹脂組成物の特定部分を硬化させた後、光の照射位置（照射面）を、既硬化部分から未硬化部分に連続的にまたは段階的に移動させることにより、硬化部分を積層させて所望の立体形状とする。ここで、照射位置の移動は種々の方法によって行うことができ、例えば光源、樹脂組成物の収容容器、樹脂組成物の既硬化部分の何れかを移動させたり当該容器に樹脂組成物を追加供給するなどの方法を挙げることができる。

【0075】前記の光学的立体造形法の代表的な一例を説明すると、収容容器内において昇降が自由にコントロールできる支持ステージを樹脂組成物の液面から微小量降下（沈降）することにより、当該支持ステージ上に樹脂組成物を供給してその薄層（1）を形成する。次いで、この薄層（1）に対して所定パターンで場所的に選択的に光を照射することにより、固体状の硬化樹脂層（1）を形成する。次いで、この硬化樹脂層（1）上に樹脂組成物を供給してその薄層（2）を形成し、この薄層（2）に対して所定パターンで場所的に選択的に光照射することにより、前記硬化樹脂層（1）上にこれと連

続して一体的に積層するよう新しい硬化樹脂層（2）を形成する。そして、目的とする立体形状に応じて光照射されるパターンを変化させながら或いは変化させずに、この工程を所定回数（n回）繰り返すことにより、複数の硬化樹脂層（1）～（n）が一体的に積層されてなる立体形状物が造形される。

【0076】このようにして得られる立体形状物を収容容器から取り出し、その表面に残存する未反応の樹脂組成物を除去した後、必要に応じて洗浄する。ここで、洗浄剤としては、イソプロピルアルコール、エチルアルコールなどのアルコール系有機溶剤、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン系有機溶剤、酢酸エチルなどのエステル系有機溶剤、テルペン類、グリコールエーテル系エスティル類に代表される有機溶剤、低粘度の熱硬化性樹脂および光硬化性樹脂を挙げることができる。

【0077】洗浄に際して、表面平滑性の良好な立体形状物を製造する場合には、前記熱硬化性樹脂または光硬化性樹脂を使用して洗浄することができ、この場合には、洗浄に使用した硬化性樹脂の種類に応じて、熱照射または光照射によるポストキュアを行う必要がある。なお、ポストキュアは、表面の樹脂を硬化させるだけでなく、立体形状物の内部に残存することのある未反応の樹脂組成物をも硬化させることができるので、有機溶剤により洗浄した場合にもポストキュアを行うことができる。

【0078】このようにして得られる立体形状物は、機械的強度および寸法精度などが多く、耐熱性にも優れている。また、当該立体形状物は、形状安定性および物性安定性に優れ、機能確認のための試作品などとしても好適に使用することができる。

【0079】さらに、立体形状物の表面強度および耐熱性を向上させるためには、洗浄処理を施した後に、熱硬化性または光硬化性のハードコート材を使用することができる。かかるハードコート材としては、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂などからなる有機コート材、あるいは無機ハードコートを使用することができ、これらのハードコート材は、1種単独または2種以上のものを組み合わせて使用することができる。

【0080】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

<実施例1>表1に示す配合处方に従って、(A)成分として(1,4-ビス[(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]ベンゼンを90重量部、(B)成分であるエポキシ変性ポリブタジエンであるエボリードPB3600を9重量部、(C)成分としてUVI-6974(ユニオンカーバイド社製、内容は上述のとおり)1重量部とを攪拌容器内に仕込み、60℃で1時間攪拌することにより、透明な液状組成物を得た。

<実施例2～5>表1に示す配合处方に従って、(A)

～(C)成分と、場合のよりその他成分とを配合成分として選択した以外は、実施例1と同様にして透明な液状樹脂組成物を得た。

【0081】<比較例1～4>表1に示す配合処方に従って、表示の成分を配合成分として選択した以外は、実施例1と同様にして透明な液状樹脂組成物（比較用の樹脂組成物）を得た。各樹脂組成物は次のような特徴を有する。

比較例1：(B)成分を含まない。

比較例2：(A)成分の代わりに3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレートを含む。

比較例3：(B)成分を含まない。

比較例4：エポキシ／アクリルモノマーハイブリッド型光硬化性樹脂組成物である。

<比較例5>ウレタンアクリレート型光硬化性樹脂組成物

#### ウレタンアクリレート合成

攪拌機を備えた反応容器に、イソホロンジイソシアネ

ト3311g、ジブチル錫ジラウレート10gおよび重合禁止剤として2,6-ジテープチル-4-メチルフェ\*

\*ノール3gを仕込んだ。次に、ヒドロキシエチルアクリレート1730gを、温度を20℃以下に制御しながら添加した。添加後、さらに10～20℃で1時間攪拌を継続した後、3-メチル-1,5-ペンタンジオールとアジピン酸からなる数平均分子量1000のポリエステルジオール「P-1010」（（株）クラレ製）7458gを、温度40～50℃に保ちながら添加した。次いで、50～60℃で5時間攪拌を継続した後、反応を終了させ、数平均分子量が約1680のウレタンアクリレート[U-1]を得た。

#### 【0082】液状樹脂組成物の調製

攪拌機を備えた反応容器に、ウレタンアクリレート[U-1]を36重量部、反応希釈剤としてトリシクロデカジイルジメチレンジアクリレートを18重量部、イソボルニルアクリレート23重量部、アクロイルモルホリン16重量部、光開始剤として1-ヒドロキシフェニルケトン7重量部を50～60℃で攪拌混合し透明液状樹脂組成物を得た。

#### 【0083】

##### 【表1】

	実施例					比較例				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
(A)成分 1,4-ビス[(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]ベンゼン	90	75	70	63	58	99		75		
(B)成分 エポキシ変性ポリブタジエン (エポリードPB3600)	9	24	9	21	18		24			
(C)成分 UVI-6974	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート			20				75	24	49	
1,4-ブタジオールジグリシジルエーテル									21	
カプロラクトン変性トリメチロールブロバン					8				14	
トリメチロールブロバントリアクリレート				14	14				14	
1-ヒドロキシフェニルケトン				1	1				1	7
ウレタンアクリレート(U-1)										36
トリクロロデカンジイルジメチレンジアクリレート										18
イソボルニルアクリレート										23
アクロイルモルホリン										16

【0084】<樹脂組成物の評価>実施例1～5および比較例1～5により得られた光硬化性樹脂組成物の各々について、下記の評価方法に従って、樹脂液の硬化性、硬化フィルムの韌性、立体形状物の造形性を評価した。結果を表2に示す。

〔樹脂液の硬化性〕樹脂液の硬化性は、光の照射量に対する樹脂組成物の重合反応および架橋反応の程度（硬化度）であり、硬化度は硬化物の力学物性、例えばヤング率、曲げ弾性率などに影響を与える。すなわち、光硬化性が良いということは、照射光量が変化しても、得られ

る硬化物の力学物性が変化しないことを意味する。本発明では、樹脂液の硬化性の評価を、異なる照射量下で作製された硬化樹脂フィルムのヤング率を測定することにより行った。

(1) 試験片の作製：アブリケータを用い、ガラス板上に樹脂組成物を塗布することにより、厚みが $200\mu\text{m}$ の塗布膜を形成し、メタルハライドランプを装備したコンペア硬化装置（アイグラフィックス（株）製；UB0311-00型）を用いて、当該塗布膜の表面に紫外線を照射して、硬化樹脂フィルムを作製した。紫外線の照射量は $100\text{mJ/cm}^2$ または $500\text{mJ/cm}^2$ とした。作製された硬化樹脂フィルムを、温度 $23^\circ\text{C}$ 、相対湿度50%の恒温恒湿室内に1時間静置することにより試験片を調製し、測定に供した。

(2) ヤング率測定：温度 $23^\circ\text{C}$ 、相対湿度50%の恒温恒湿室内で、各照射量で作製された試験片について、引張速度 $1\text{mm/m in}$ 、標線間距離 $25\text{mm}$ の条件でヤング率を測定した。測定は引張り試験機（島津製作所（株）製、AUTOGRAPH AGS-I KND）で行った。

【0085】〔硬化フィルムの韌性〕硬化物の韌性は、外部から与えられる応力による壊れにくさを表すものであり、その指標として破断伸びがある。本発明では、硬化フィルムの韌性の評価は、硬化樹脂フィルムの破断伸びを測定することにより行った。

#### (1) 試験片の作成

アブリケータを用い、ガラス板上に樹脂組成物を塗布することにより、厚みが $200\mu\text{m}$ の塗布膜を形成し、メタルハライドランプを装備したコンペア硬化装置を用いて、当該塗布膜の表面に紫外線を照射（照射量 $500\text{mJ/cm}^2$ ）して、完全に硬化しないうちに照射を中止した。こうして半硬化樹脂フィルムを作製した。次いで、ガラス板から半硬化樹脂フィルムを剥離し、離型紙に載せ、最初に紫外線を照射した面とは反対側の面からの紫外線を照射（照射量 $500\text{mJ/cm}^2$ ）して、硬化樹脂フィルムを作製した。

【0086】作成された硬化樹脂フィルムを温度 $23^\circ\text{C}$ 、相対湿度50%の恒温恒湿室内に24時間静置することにより試験片を作成し、測定に供した。

#### (2) 破断伸び測定

温度 $23^\circ\text{C}$ 、相対湿度50%の恒温恒湿室内で、引張速度 $50\text{mm/m in}$ 、標線間距離 $25\text{mm}$ の条件で破断伸びを前記の引張り試験機で測定した。

〔立体形状物の造形性〕立体形状物の造形性の評価は、各樹脂液から造形された立体形状物の寸法精度と造形に要した時間を測定し行った。

(1) 立体形状物の造形：実施例1～5および比較例1～5により調製された樹脂組成物の各々を用い、光造形装置（商品名ソリッドクリエーターSCS-1000HD、ソニー（株）製）により、下記の造形条件に従って、図1に正面図で示された、H型の立体形状物を造形した。この形状物の目標寸法はHを構成する二つの柱と水平なはりがともに断面が一辺 $6.4\text{mm}$ の正方形である角柱からなり、柱の長さが $44.5\text{mm}$ ではりの長さが $88.8\text{mm}$ である。その他の目標寸法は図示の通りである。

【0087】造形された立体形状物は、温度 $23^\circ\text{C}$ 、相対湿度50%の恒温恒湿室内に24時間静置することにより状態調整した。

#### <造形条件>

- (i) 液面におけるレーザー光強度： $10\text{mW}$
- (ii) 走査速度：各樹脂組成物において硬化深さが $0.15\text{mm}$ となる適正走査速度
- (iii) 形成する硬化樹脂層の厚み： $0.1\text{mm}$
- (iv) 積層回数：445回

(2) 立体形状物の寸法精度の測定：得られたH型立体形状物において、図1のa、b、cのそれぞれの位置における立体形状物の実際の幅A、B、Cを、 $0.01\text{mm}$ まで測定可能なノギスを使用して測定し、下記式

(I)、(II)により求めた寸法AとBの差、寸法CとBの差から立体形状物の寸法精度を評価した。

#### 【0088】

$$AB \text{の寸法差} = (A - B) \quad (I)$$

$$CB \text{の寸法差} = (C - B) \quad (II)$$

#### (3) 造形時間の測定

上記光造形装置において、図1のH型立体形状物を造形するのに要した時間を測定した。

#### 【0089】

#### 【表2】

		実施例					比較例				
		1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
[樹脂液の硬化性] 硬化フィルムの ヤング率 (kg/mm <sup>2</sup> )	照射量 (mJ/cm <sup>2</sup> )										
	100	112	115	134	113	106	17	25	134	60	104
[硬化フィルムの韌性] 硬化フィルムの破断伸び(%)		500	115	119	137	116	107	42	63	137	132
											104
[立体形状物の造 形性] 立体形状物 の寸法精度(mm)	AB の寸法差	-0.10	-0.09	-0.09	-0.10	-0.09	-	-0.09	-0.15	-0.07	-0.32
	CB の寸法差	0.07	0.08	0.08	0.09	0.08	-	0.11	0.24	0.10	0.65
造形時間(時間)		8.1	8.5	9.0	8.5	8.5	造形不可*	35	8.5	22	7.2

\*:造形物のグリーン強度が低く、造形物が得られなかった。

表2の結果から明らかなように、

・実施例1～5に係る樹脂組成物による樹脂液の硬化性は、100、500mJ/cm<sup>2</sup>何れの照射量で硬化してもその硬化フィルムのヤング率の変化は少なく、硬化性に優れたものであった。またその硬化フィルムのヤング率が100kg/mm<sup>2</sup>以上と光学的立体造形用途に十分な高い機械的強度が得られた。これに対し、(B)成分を含有していない比較例1では、硬化フィルムのヤング率は小さく、光学的立体造形用途に十分な硬化性、機械的強度は得られなかった。また、(A)を含まない比較例2においても、比較例1と同様に硬化フィルムのヤング率が小さく、光学的立体造形用途に十分な硬化性、機械的強度は得られなかった。エポキシ／アクリルモノマーハイブリッド型光硬化性樹脂組成物である比較例4では、低照射量ではヤング率が低く光学的立体造形用途に十分な硬化性が得られなかった。

・実施例1～5に係る樹脂組成物による硬化フィルムの韌性は破断伸びで17～19%と光学的立体造形用途に十分な韌性が得られた。これに対し、比較例1では、破断伸びが5%、比較例3では7%と(B)成分を使用しない場合には、光学的立体造形用途に十分な韌性は得られなかった。また、比較例4では6%と光学的立体造形用途に十分な韌性は得られなかった。

・実施例、比較例、各光学的立体造形用光硬化性樹脂組成物を造形した結果では、実施例1～5、ウレタンアクリレート型光硬化性樹脂組成物である比較例5では、図1の立体形状物を造形するのに要する時間は10時間以下であった。これに対し、比較例1では一般にグリーン強度と呼ばれるレーザー照射で硬化した樹脂の強度が低く目的の立体形状物を造形することができなかった。また比較例2、4では造形に20時間以上要した。

・寸法精度の点では、実施例1～5、比較例2、4では寸法差が小さく優れた造形物が得られたが、比較例3、5の造形物では寸法差が大きく、光造形用途に十分な寸法精度は得られなかった。

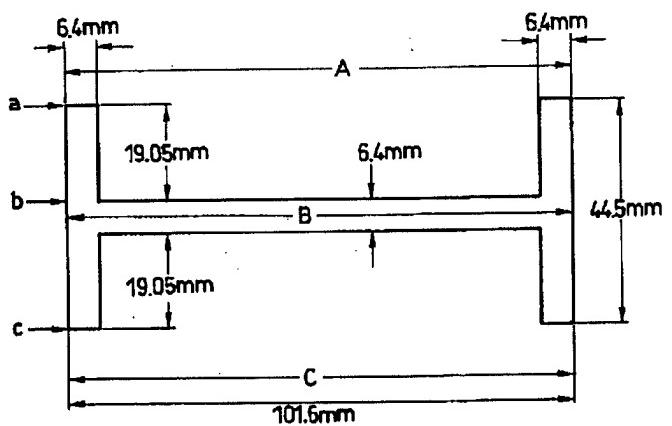
#### 【0090】

【発明の効果】本発明の光学的立体造形用光硬化性樹脂組成物によれば、光照射により速やかに硬化する優れた光硬化性が得られ、造形が短時間で終了し、硬化収縮が小さいため寸法精度が高く、機械的強度特に韌性に優れた立体形状物を容易に得ることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例および比較例において、樹脂組成物の造形性の評価のために造形した立体形状物の形状を示す説明図である。

【図1】



## フロントページの続き

(72)発明者 竹内 章

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合  
成ゴム株式会社内

(72)発明者 宇加地 孝志

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合  
成ゴム株式会社内

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成16年11月4日(2004.11.4)

【公開番号】特開平10-168165

【公開日】平成10年6月23日(1998.6.23)

【出願番号】特願平8-352893

【国際特許分類第7版】

C 08 G 59/68

B 29 C 67/00

C 08 G 65/18

G 03 F 7/038

【F I】

C 08 G 59/68

B 29 C 67/00

C 08 G 65/18

G 03 F 7/038 503

【手続補正書】

【提出日】平成15年11月10日(2003.11.10)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) オキセタン環を有する化合物、

(B) エポキシ基含有化合物、および

(C) カチオン性光重合開始剤

を含有する光学的立体造形用光硬化性樹脂組成物。

【請求項2】

前記(B)成分のゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定したポリスチレン換算の数平均分子量が、1000以上2万以下であり、かつ、該成分が、共役ジエン系モノマーの重合体、共役ジエン系モノマーとエチレン性不飽和結合基を有する化合物との共重合体、ジエン系モノマーとエチレン性不飽和結合性基を有する化合物との共重合体、および天然ゴムからなる群から選ばれる少なくとも一種の重合体をエポキシ化した化合物である請求項1に記載の樹脂組成物。

【請求項3】

前記エポキシ化した化合物が、エポキシ化ポリブタジエンである請求項2に記載の樹脂組成物。

【請求項4】

さらに、カプロラクトン変性ポリオールを含有する請求項1～3のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

【請求項5】

前記カプロラクトン変性ポリオールが、カプロラクトン変性トリメチロールプロパンである請求項4に記載の樹脂組成物。

【請求項6】

請求項1～5のいずれか一項に記載の樹脂組成物であって、

前記(A)成分の含有量が40～96重量%であり、

前記（B）成分の含有量が3～50重量%であり、かつ、  
前記（C）成分の含有量が0.1～10重量%であり、  
さらに、前記（A）、（B）および（C）成分の合計の含有量が100重量%以下であ  
る樹脂組成物。